

SÉRIE A, n° 270
N° D'ORDRE : 294

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jacques SORDES

1^{re} THÈSE. — Absorption dans l'ultra-violet et propriétés chimiques de quelques dérivés du mésitylène.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. GUICHARD.
 { M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 270

N° D'ORDRE : 294

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jacques SORDES

1^{re} THÈSE. — Absorption dans l'ultra-violet et propriétés chimiques de quelques dérivés du mésitylène.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. GUICHARD.
M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire M. MOLLIARD.

*Professeurs
honoraire*

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
ÉMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs ...

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLEY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... Chimie générale.
Émile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
H. ABRAHAM..... Physique.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformat
A. COTTON..... Physique.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FAÏRY..... Physique.
Charles PEREZ..... Zoologie.
Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
H. RENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCALANON..... Astronomie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND..... Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE..... Théories physiques.
G. RIBAUD..... Hautes températures.

E. PÉCHARD..... Chimie (Enst P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Physique.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evol. des êtres organisés).
ROBERT-LEVY..... Zoologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabil. et
Physiques mathémat.
FOCH Méc. expér. des fluides.

PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
M^{me} RAMART-LUCAS..... Chimie organique.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Méc. physique et ex-
périmentale.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences nat. (P. C. N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRES Mécanique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Techn. Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectueuse et
profonde gratitude.*

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Absorption dans l'ultra-violet et propriétés chimiques de quelques dérivés du mésitylène

INTRODUCTION

Les recherches que nous allons exposer ont eu pour objet l'étude des relations entre le comportement chimique et le comportement optique (absorption dans l'ultra-violet moyen) de certains dérivés du mésitylène.

M^{me} Ramart a insisté sur le fait que, dans une molécule où se trouvent plusieurs chromophores occupant des positions telles qu'ils s'influencent mutuellement, leur état interne dépend à la fois des atomes ou groupes d'atomes qui les constituent et de l'influence réciproque qu'ils exercent.

En sorte que, si dans une molécule de la forme A. B. C. D. on modifie l'un des chromophores : A par exemple, en le transformant en A', non seulement l'état interne de A' (et par suite sa réactivité chimique) sera devenu différent de celui de A, mais encore, du fait que l'influence qui s'exerce entre A' et B n'est pas la même que celle qui s'exerce entre A et B, l'état interne de ce dernier se trouve également modifié. Il en serait de même si on modifiait B, C ou D.

On peut donc concevoir que dans une molécule de la

forme A. B. C. D. une modification de l'un des chromophores (produite par introduction ou élimination d'atomes ou de groupes d'atomes, tautomérisation, etc...) entraîne un changement à la fois dans la couleur et dans le comportement chimique de tous les chromophores présents.

Du fait que le groupe $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2$. (mésityle) possède une « couleur limite » différente de celle du radical phényle, il était à prévoir que non seulement ces deux radicaux auraient un état interne différent et par suite des propriétés optiques et chimiques différentes, mais encore qu'ils communiqueraient une allure chimique différente aux atomes ou groupes d'atomes auxquels ils se trouvent liés.

Les conceptions précédentes se sont déjà trouvées vérifiées en ce qui concerne le comportement optique des acides $\text{Ar}.\text{(CH}^3)^n.\text{COOH}$ pour lesquels : $\text{Ar} = \text{C}^6\text{H}^5$ et $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2$.

M^{me} Ramart et Hoch (1) ont observé que si l'on compare l'absorption de ces deux séries d'acides, on constate que non seulement les termes pour lesquels n a une même valeur n'ont pas le même spectre, mais encore que la variation d'absorption qui se produit quand on passe par exemple du terme pour lequel $n = 1$ au terme pour lequel $n = 2$ n'est pas la même pour l'une et l'autre série. Alors que dans la série benzénique la variation d'absorption est notable quand on passe de l'acide phénylacétique à l'acide phénylpropionique, dans la

1. *Bul. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 824.

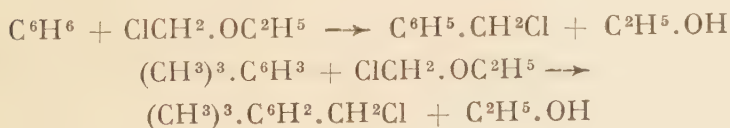
série mésitylénique la variation d'absorption est relativement faible.

Il s'ensuit que les propriétés chimiques doivent être différentes dans les deux séries d'acides pour tous les termes où les radicaux Ar et COOH s'influencent mutuellement.

Sur les conseils de M^{me} Ramart, j'ai entrepris l'étude de l'absorption et de certaines propriétés chimiques du mésitylène et de quelques-uns de ses dérivés, en les comparant aux termes correspondants de la série benzénique.

Au cours de cette étude j'ai observé des différences notables entre les propriétés chimiques de ces deux séries de composés.

C'est ainsi par exemple, que si l'on compare les rendements obtenus en condensant le chlorométhyl-oxyéthyle en présence de SnCl⁴ (méthode de Sommelet) (1) d'une part avec le benzène et d'autre part avec le mésitylène :



on constate que le chlorure de benzyle se fait avec 10 à 15 % de rendement alors que le triméthylchlorure de benzyle se fait dans les proportions de 70 %. (Il est à remarquer que ceci est contraire à la théorie de l'empêchement stérique).

(1) C. R., t. 157, 1913, p. 1443.

Signalons encore que, au cours de cette réaction, le chlorure formé réagit sur du mésitylène pour donner du dimésitylméthane, réaction qui ne semble pas être observée avec le benzène.

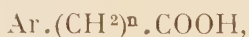
Par contre, alors que dans la série benzénique le diphenyle s'obtient par action du magnésium sur le bromobenzène, dans la série du mésitylène nous n'avons pu obtenir de dimésityle par cette méthode.

D'autre part, nous avons réalisé la synthèse d'un certain nombre de carbures de la forme :



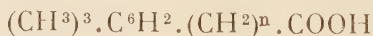
afin d'étudier la variation d'absorption qui se produit quand n prend des valeurs croissantes.

Ici encore, comme pour la série d'acides :



on constate une différence très nette dans la façon dont varie l'absorption quand n prend successivement les valeurs 1, 2... suivant que l'on considère la série benzénique ou la série mésitylénique.

Nous avons d'autre part effectué des mesures de vitesse d'éthérification de quelques acides :



et nous avons eu la surprise de constater que, contrairement à ce qui se passe dans la plupart des séries homologues à chaîne normale où la réactivité varie dans un même sens à partir du premier terme et devient sensiblement constante à partir du troisième terme, les vitesses d'éthérification, qui croissent quand on passe

de l'acide mésitylacétique à l'acide mésitylpropionique, diminuent de l'acide mésitylpropionique à l'acide mésitylvalérique.

Nous avons d'abord attribué ce fait à la présence d'impuretés contenues dans les échantillons étudiés. Nous avons donc à nouveau effectué la synthèse de ces acides, nous avons contrôlé leur pureté par l'analyse spectrale et nous avons fait de nouvelles déterminations sur ces échantillons. Nous avons observé exactement le même phénomène.

Nous ne pouvons nous expliquer cette inertie de la fonction acide pour les dérivés mésitylbutyrique et valérique qu'en supposant un enroulement de la molécule, enroulement qui a pour effet de protéger la fonction acide.

Enfin l'absorption des dérivés du mésitylène (cétone, phénol, etc...) n'ayant pas encore, à notre connaissance, été déterminée, nous avons préparé à l'état aussi pur que possible quelques-unes de ces substances et nous en avons mesuré l'absorption.

Les mesures d'absorption ont été effectuées au moyen d'un spectrographe de Zeiss muni d'un prisme de Hüfner. Ce dispositif permet de photographier en même temps le solvant et la solution.

Les rayons ultra-violets, fournis par une lampe à hydrogène, système Challonge, traversent deux cuves situées l'une au-dessous de l'autre et contenant respectivement le solvant et la solution. L'intensité de la

lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ϵ , défini par la relation :

$$I = I_0 10^{-\epsilon cd}$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire. Lorsque pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement, pour la photographie du solvant et celle de la solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats des mesures par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption, définis comme il a été dit précédemment et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences.

* * *

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute et bienveillante direction de M^{me} Ramart-Lucas, professeur à la Faculté. Qu'elle veuille bien trouver ici, avec tous mes remerciements, le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Que M. Hoch et tous mes camarades trouvent ici l'expression de mes sentiments obligés.

CHAPITRE PREMIER

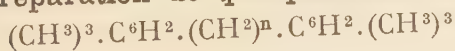
SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES

Pour réaliser la synthèse des corps dont nous avons étudié les propriétés, nous sommes partis du mésitylène.

Nous pensions pouvoir obtenir ce carbure par condensation de l'acétone au moyen de l'acide sulfurique, mais cette méthode donne des rendements très faibles et le produit est très difficile à purifier, des résines se formant en très grande quantité. Notre matériel ne nous permettant pas d'appliquer la méthode plus récente qui consiste à remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique sous pression et à haute température, nous avons dû employer le mésitylène du commerce purifié par deux distillations sur sodium.

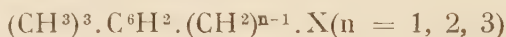
Dans la figure III se trouve tracée la courbe du mésitylène (courbe 1).

Préparation de quelques carbures



Nous commencerons par exposer la synthèse de ces carbures ainsi que celle des matières qui nous ont servi à les obtenir.

De façon générale nous avons préparé les composés pour lesquels $n = 2, 4, 6$ par action du magnésium ou du sodium sur les halogénures



Nous décrirons d'abord la préparation de ces halogénures.

BROMOMÉSITYLÈNE $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}$.

De nombreux chimistes l'ont depuis longtemps préparé. Fittig et Storer (1) ont obtenu un mélange de mono et de dibromomésitylène en introduisant goutte à goutte du brome dans du mésitylène et en refroidissant. Edinger et Goldberg (2) ont placé le mésitylène en solution dans le benzène et ont fait la bromuration par l'acide bromhydrique en présence d'acide nitrique ($d : 1, 4$). Rasik Lal Datta et Nihar Dangu Chattergée (3) ont fait agir à froid sur le mésitylène un mélange d'acide bromhydrique (à 47 %) et d'acide nitrique ($d : 1, 35$). Loevenich et Sipmann (4) en ont obtenu un mélange à un peu de dimésityle en faisant agir le brome de sélénium sur le mésitylène. Enfin signalons que tout récemment Lee Irvin Smith (5) l'a préparé avec 78 % de rendement en faisant agir le brome sur le mésitylène en solution dans du tétrachlorure de carbone et en maintenant la température entre 10 et 20°.

Nous l'avons obtenu en faisant agir 160 grammes de

(1) A. t. 147, p. 5.

(2) Ber. Dtsch. Chem. Ges. t. 62, p. 1379.

(3) Journ. amer. Chem. Soc. t. 38, p. 2545-2552.

(4) Journ. Prakt. Chem. (2) t. 124, p. 127.

(5) Organic Synthesis, 1931. t. 11, p. 24-25.

brome sur 120 grammes de mésitylène en présence de 12 grammes de chlorure d'aluminium. Après avoir repris par la glace chlorhydrique, puis par l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau, séché et chassé l'éther, nous avons distillé et obtenu le bromomésitylène avec environ 70 % de rendement. P. E. : 235° à la pression ordinaire.

MÉSITYLCHLOROMÉTHANE.
 $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^2 \cdot \text{CH}^2\text{Cl}$

Cette substance a déjà été préparée par M. Sommelet (1) et nous avons repris sa méthode.

On mélange une molécule de chlorométhyl-oxy-éthyle avec une molécule de mésitylène dilué dans deux à trois fois son volume de tétrachlorure de carbone bien sec. On refroidit la masse à — 10° environ avec un mélange de glace et de sel. On introduit en agitant mécaniquement, un quart de molécule de tétrachlorure d'étain. La température ne doit jamais dépasser 0°. Quand tout est introduit, on laisse en contact une demi-heure, verse sur glace chlorhydrique, lave à l'HCl, puis à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et chasse le tétrachlorure au bain-marie. On fractionne sous pression réduite. A la première distillation le chlorure passe dans la fraction qui distille entre 125° et 165°. Si l'on continue la distillation on observe un palier à 170° et il passe du dimésitylméthane à peu près pur. A la seconde distillation le chlorure passe très fixe à 128°-129°. Nous avons

1. *Loc. cit.*

recristallisé ce chlorure dans du mésitylène. Par cette méthode nous avons obtenu 70 % de rendement, alors que M. Sommelet indique seulement 50 %.

ESSAI DE PRÉPARATION DU CHLORURE
DE MÉSITYLÉTHYLE.



Nous avons préparé du paratoluène sulfonate de β chlore éthyle par action du parasulfochlorure de toluène sur la monochlorhydrine du glycol en chauffant au bain d'huile à 110-120°. Nous avons obtenu une huile légèrement jaunâtre qui passe à 200° sous 12 mm.

Nous avons fait agir ce corps sur du bromure de mésitylmagnésium, mais n'ayant pas obtenu de dimésityléthane nous avons préparé le bromure.

BROMURE DE MÉSITYLÉTHYLE.



Pour l'obtenir nous avons fait agir directement une molécule de tribromure de phosphore sur une molécule et demie d'alcool mésityléthylique. Pour préparer cet alcool nous avons tout d'abord traité le triméthylchlorure de benzyle par CNK ; le mésitylacétonitrile ainsi obtenu conduit, par hydratation, à la mésitylacétamide. La réduction de cette amide par le sodium et l'alcool nous a donné l'alcool cherché.

Mésitylacétonitrile $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}^2.\text{CN}$

Il a été préparé par Hoch (1) en traitant le triméthylchlorure de benzyle par le cyanure de potassium en solution dans le moins d'eau possible et en présence d'une très grande quantité d'alcool. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 5 à 6 heures. On reprend par de l'éther après avoir chassé l'alcool, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille. Le produit passe vers 190° sous 11 mm., le rendement est presque quantitatif.

Mésitylacétamide $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}^2.\text{CONH}^2$

Cette amide avait été obtenue par Villgerod et Scholtz (2) et par Buchner et Sottenhammer (3) dans la préparation de l'acide mésitylacétique. Nous l'avons préparé par hydratation, au moyen de la potasse alcoolique, du mésitylacétonitrile. On fait bouillir le mélange un jour et demi à deux jours. L'amide qui cristallise spontanément est essorée. C'est un solide blanc qui cristallise très bien dans l'alcool et fond à 216° . Les eaux-mères acidulées nous ont donné de l'acide mésitylacétique avec un rendement de 20 à 25 %.

Dans la figure X se trouve tracée la courbe d'absorption de cette amide courbe (1).

(1) C. R. t. 192, 1931, p. 1464-66.

(2) Journ. f. Prakt Chem. (2) t. 81, p. 328-402.

(3) Ber. t. 53, p. 865-873.

Acide mésitylacétique $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}^2.\text{COOH}$.

Cet acide a été préparé par Villgerod et Scholtz (1) par action sous pression à 215° du sulfure d'ammonium sur la mésityléthylcétone, mais en même temps il se forme de la mésitylacétamide et des quantités notables de thiophène. Il a également été préparé par Buchner et Sottenhammer (2) par action sur l'acide non saturé de l'acide bromacétique. Enfin Bror Holmberg (3) l'a obtenu par action de l'acide chlorhydrique et de l'amalgame de zinc sur l'acide mésitylglyoxique. Nous l'avons obtenu, comme il est dit plus haut, par hydratation de la mésitylacétamide.

Mésitylacétate d'éthyle $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}^2.\text{COOC}^2\text{H}^5$

Nous avons éthérifié directement l'acide mésitylacétique par l'alcool absolu (trois fois la quantité théorique) en présence de 10 % (en poids) d'acide sulfurique concentré. Cet éther est un produit liquide, incolore, qui distille régulièrement à 141° sous 14 mm.

Analyse : Substance : 0 gr. 2050 ; CO^2 : 0 gr. 5671 ; H^2O : 0 gr. 1640.

Trouvé : C % : 75,67 ; H % : 8,80.

Calculé : C % : 75,45 ; H % : 8,96.

(1) *Journ. f. Prakt Chem.* (2), t. 81, p. 382-402.

(2) *Ber.* t. 53, p. 865-873.

(3) *Svensk. Kem. Tidskr.*, t. 40, p. 304-315.

sur sulfate de sodium et distille. Le produit distille entièrement à 145° sous 15 mm. C'est un corps solide blanc qui cristallise assez difficilement dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole et fond à 70°.

b) Nous avons réduit de la même façon le mésityl-acétate d'éthyle. On peut augmenter notablement le rendement de ces réactions en se servant d'alcool conservé sur calcium.

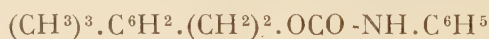
Analyse :

Produit : 0 gr. 1629 ; CO² : 0 gr. 4798 ; H²O : 0 gr. 1449.

Calculé : C % : 80,42 ; H % : 9,83.

Trouvé : C % : 80,33 ; H % : 9,95.

Phényluréthane de l'alcool mésityléthylique.



Nous avons préparé cette phényluréthane par action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool. C'est un solide blanc que nous avons cristallisé dans l'alcool et qui fond à 147°.

Dans la figure I (courbes 1 et 2) se trouvent les courbes de cet alcool et de sa phényluréthane.

Dosage d'azote (Dumas) :

Substance : 0 gr. 3096 ; Vol. lu : 13 cm³ 4.

Calculé : N % : 4,92

Trouvé : N % : 4,94.

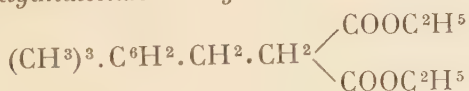
BROMURE DE MÉSITYLPROPYLE.
 $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$

Ce bromure a déjà été préparé par M. Hoch (1) d'une manière à peu près semblable à celle que nous avons employée.

Nous sommes partis du triméthylchlorure de benzyle sur lequel nous avons fait agir le malonate d'éthyle sodé. Le triméthylbenzyle malonate d'éthyle ainsi obtenu nous a conduits par saponification à l'acide mésitylmalonique, lequel, chauffé à 180° , nous a donné l'acide mésitylpropionique. En traitant cet acide en solution dans l'alcool absolu par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, il s'est formé le mésitylpropionate d'éthyle qui, réduit par le sodium et l'alcool, nous a conduits à l'alcool mésitylpropylique.

Pour obtenir le bromure nous avons fait agir directement sur cet alcool le tribromure de phosphore. Nous avons chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide bromhydrique. Le produit distille à point fixe à 163° sous 18 mm. (Figure II, courbe 3).

Mésitylmalonate d'éthyle :

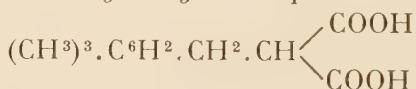


Nous l'avons préparé par action du malonate d'éthyle sodé sur le mésitylchlorométhane. Nous avons fait agir le sodium sur le malonate d'éthyle et après avoir

(1) *Loc. cit.*

chauffé une heure, nous avons introduit le chlorure. Après quatre heures de chauffage à douce ébullition, nous avons versé le mélange dans de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons repris par l'éther, lavé, séché sur sulfate de sodium et distillé. Le produit est un liquide incolore qui passe très régulièrement à 199-200° sous 17 à 18 mm. Le rendement est de 73 % du rendement théorique.

Acide triméthylbenzylmalonique :



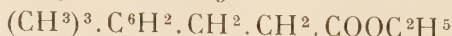
Comme M. Hoch (1), nous avons hydraté l'éther précédent par la potasse dissoute dans le moins possible d'eau et en présence d'une grande quantité d'alcool. On chauffe quatre heures, ajoute de l'eau, chasse l'alcool et précipite par l'acide chlorhydrique. Ce corps se décompose avant de fondre vers 180°.

Acide mésitylpropionique :



On chauffe l'acide précédent au bain d'huile à 180-190° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. On reprend par l'éther et précipite par l'éther de pétrole. Nous avons ainsi obtenu des cristaux blancs fondant à 113°.

Mésitylpropionate d'éthyle :



Nous avons dissout dans trois fois la quantité théo-

(1) M. Hoch, *loc. cit.*

rique d'alcool absolu l'acide mésitylpropionique et nous avons fait passer un courant d'acide chlorhydrique

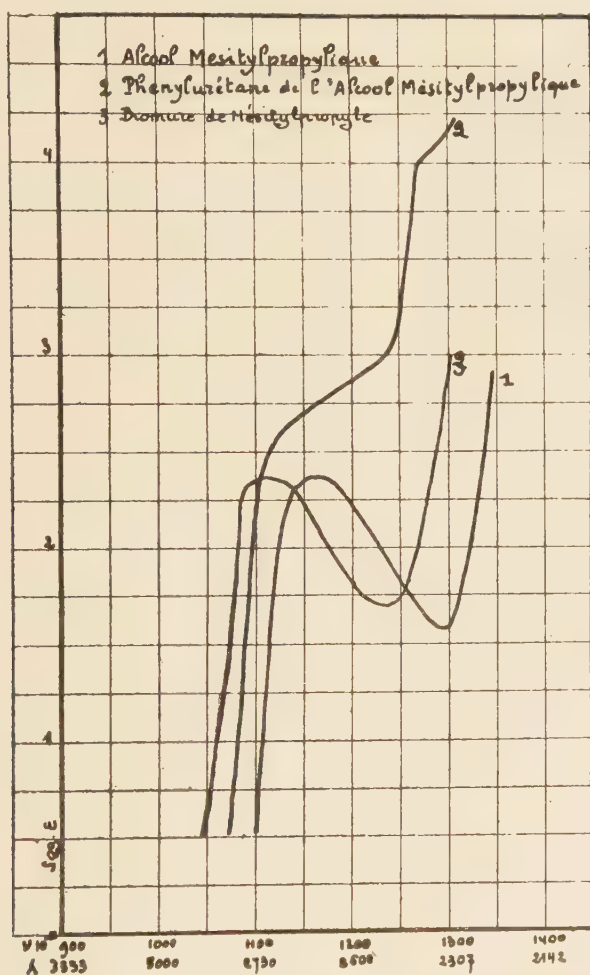


FIG. 2.

gazeux bien sec jusqu'à refus. Après avoir repris par l'eau et chassé l'alcool, nous avons épuisé à l'éther, lavé plusieurs fois au carbonate de sodium et à l'eau, séché

et distillé. Nous avons obtenu un liquide incolore qui distille très régulièrement entre 163 et 164° sous 15 à 16 mm. Le rendement est excellent : plus de 90 %.

Analyse :

Produit : 0 gr. 1639 ; CO² : 0 gr. 4575 ; H²O : 0 gr. 1366.

Calculé : C % : 76,31 ; H % : 9,16.

Trouvé : C % : 76,13 ; H % : 9,32.

Nous donnons figure VI, courbe 5 la courbe de cet éther.

Alcool mésitylpropylique :



Nous avons pour l'obtenir réduit par le sodium et l'alcool le mésitylpropionate d'éthyle. Nous avons obtenu un corps blanc qui cristallise dans l'éther de pétrole, qui distille à 159-160° sous 15 à 16 mm. et fond à 54°. Il est à noter qu'en employant de l'alcool distillé sur sodium, puis sur calcium, le rendement se trouve très amélioré. Nous avons ainsi obtenu 72,5 % du rendement théorique. Avec l'alcool distillé simplement sur sodium nous avons récupéré des quantités notables d'acide mésitylpropionique.

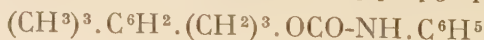
Analyse :

Produit : 0 gr. 1600 ; CO² : 0 gr. 4751 ; H²O : 0,gr. 1483.

Calculé : C % : 80,83 ; H % : 10,19.

Trouvé : C % : 80,98 ; H % : 10,37.

Phényluréthane de l'alcool mésitylpropylique :



Nous avons préparé cette phényluréthane par l'ac-

tion de l'isocyanate de phényle sur l'alcool. C'est un solide blanc que nous avons cristallisé dans l'alcool et qui fond à 102°.

Dosage d'azote (Dumas) :

Substance : 0 gr. 3583 ; Vol. lu 15 cm³ 6.

Calculé : N % : 4,71.

Trouvé : N % : 4,91.

Les courbes de cet alcool et de sa phényluréthane sont représentées dans la figure II, courbes 1 et 2.

* * *

Nous sommes partis des halogénures que nous venons de décrire pour obtenir les carbures suivants :

ESSAI DE PRÉPARATION DU DIMÉSITYLE.



Le magnésium seul ne réagissant pas sur le bromure de mésitylène, nous avons essayé de préparer le dimésityle en faisant agir le magnésium en présence d'un tiers de molécule de chlorure ferrique, sur le bromure de mésitylène en solution étherée. Le produit de la réaction décomposé par la glace chlorhydrique ne nous a donné que le bromure, non entré en réaction. Nous avons alors tenté de le préparer par la méthode de Friedel et Craft. Nous avons fait agir le bromure de mésitylène sur le mésitylène en présence d'une demi-molécule de chlorure d'aluminium et en solution mésitylénique. Le résultat n'a pas été meilleur que par la première méthode.

PRÉPARATION DU DIMÉSITYLMÉTHANE.



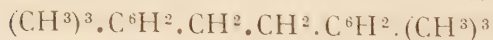
Ce produit a été préparé par Franckfort et Kokatnur (1) par action du trioxyméthylène sur le mésitylène en présence de chlorure d'aluminium à 0° ; mais il se formait des quantités notables de tétraméthylantracène. Wentzel (2) l'a également préparé par condensation du bromure de mésitylène en présence de chlorure d'aluminium.

Il est à noter que nous avons tenté de le préparer par action du triméthylchlorure de benzyle sur le mésitylène en présence de chlorure d'aluminium et que nous n'avons pas obtenu de résultat.

Nous l'avons obtenu à l'état très pur comme sous-produit de la préparation du triméthylchlorure de benzyle.

P. F. : 131°. P. E. : 169° sous 9 mm.

PRÉPARATION DU DIMÉSITYLÉTHANE.



Ce corps a été préparé par Wentzel (2) en condensant le mésitylène avec le bromure d'éthylène en présence de chlorure d'aluminium, mais, d'après nos expériences, le rendement n'est pas satisfaisant et le produit n'est pas propre.

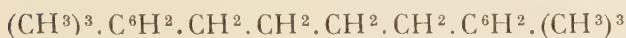
Nous avons, pour l'obtenir, fait agir le magnésium sur

(1) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, t. 39, 1913, p. 1529-1537.

(2) *Monat. f. Chem.*, t. 35, 1914, p. 953-963.

le triméthylchlorure de benzyle en solution étherée ; après deux heures de chauffage et décomposition par la glace chlorhydrique, nous avons obtenu à l'état très pur avec un rendement presque théorique du dimésityléthane que nous avons recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. P. F. : 116°.

PRÉPARATION DU DIMÉSITYLBUTANE.



Pour obtenir ce carbure, nous avons traité pendant deux jours par du sodium le bromure de mésityléthyle. On chauffe à la fin. On reprend par l'éther, chasse l'éther après avoir séché la solution sur sulfate de sodium et recristallise dans l'alcool et l'éther. Nous avons ainsi obtenu des petits cristaux blancs fondant après plusieurs cristallisations à 124°. Le rendement est de 15 à 20 % du rendement théorique.

Micro-analyse :

Substance : 4 mgr. 410 ; CO^2 : 14 mgr. 555 ; H^2O : 3 mgr. 510.

Calculé : C % : 89,723 ; H % : 10,277.

Trouvé : C % : 89,803 ; H % : 10,441.

ESSAI DE PRÉPARATION DU DIMÉSITYLPROPANE.



Sur 21 grammes de mésitylène nous avons fait agir 6 grammes de bromure de mésitylpropyle en présence de 1 gr. 6 de chlorure d'aluminium. Nous avons introduit goutte à goutte le bromure et chauffé plusieurs heures.

Nous avons repris le liquide brun foncé qui s'était formé par de l'acide chlorhydrique à 50 %, puis entraîné

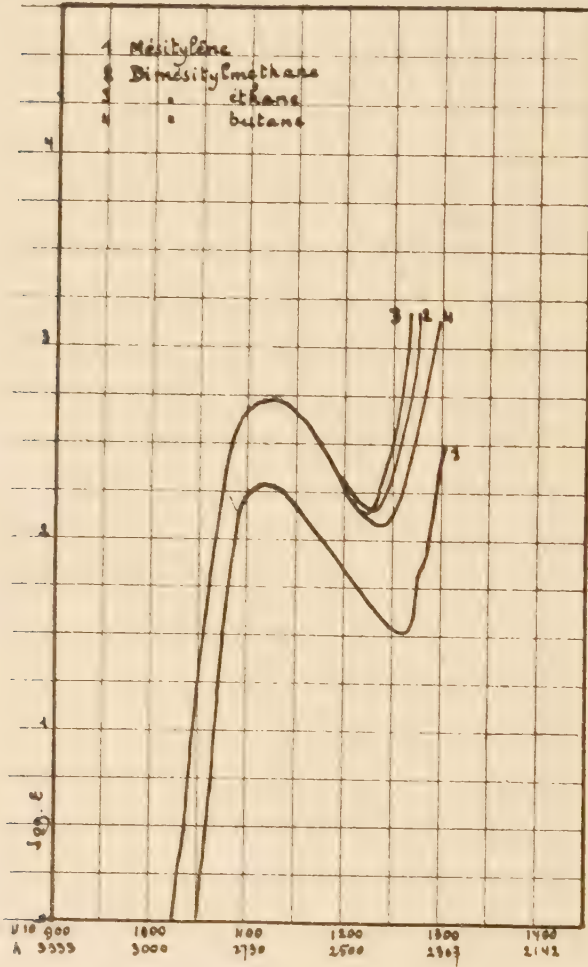


FIG. 3.

le mésitylène à la vapeur d'eau. Ce qui n'avait pas été entraîné a été repris par de l'éther, lavé à l'eau chlorhydrique, séché sur sulfate de sodium. L'éther ayant été

chassé, il nous restait si peu de produit que nous n'avons pu le distiller.

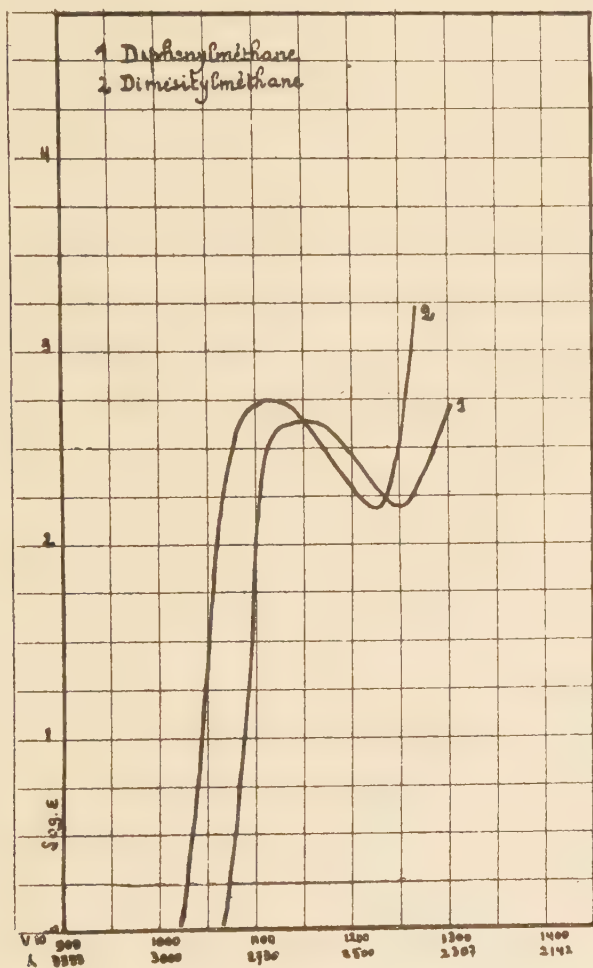


FIG. 4.

N'ayant plus de bromure nous avons dû abandonner cette préparation.

Nous avons également essayé d'obtenir ce carbure en

faisant réagir 5 grammes de bromure de triméthylène sur 35 grammes de mésitylène en présence de 3 grammes de chlorure d'aluminium. Mais après le traitement habituel nous n'avons obtenu qu'un corps noirâtre qui fond entre 160-165° et qu'il nous a été impossible de purifier. Nous avons abandonné cette préparation.

PRÉPARATION DU DIMÉSITYLHÉXANE.



Comme pour le dimésitylbutane, nous avons préparé ce carbure par action du sodium sur le bromure de mésitylpropyle au sein de l'éther anhydre. Nous avons laissé en contact quatre jours puis filtré. Nous avons ensuite chassé l'éther et recristallisé dans l'alcool, puis dans l'éther de pétrole. Ce produit se présente sous la forme de beaux cristaux blancs fondant à 115°.

Micro-analyse :

Substance : 3 mgr. 955 ; CO^2 : 12 mgr. 965 ; H^2O : 3 mgr. 77.

Calculé : C % : 89,365 ; H % : 10,635.

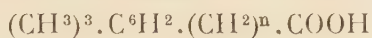
Trouvé : C % : 89,405 ; H % : 10,667.

Dans la figure III nous donnons les courbes du dimésitylméthane (2), dimésityléthane (3), dimésitylbutane (4). Nous ne donnons pas la courbe du dimésitylhexane qui est exactement semblable à celle du dimésitylbutane.

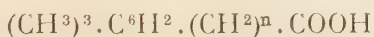
A titre de comparaison, dans la figure IV nous donnons les courbes du dimésitylméthane (2) et du diphenylméthane (1).

CHAPITRE II

VITESSES DE RÉACTION DES ACIDES



En vue d'étudier les rapports qu'il pouvait y avoir entre les vitesses d'éthérification et les spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen, nous avons préparé un certain nombre d'acides de la forme :



La préparation et l'analyse spectrale de ces acides ont été faites parallèlement à ce travail par M^{me} Ramart et Hoch (1).

Nous avons, pour obtenir ces acides, employé les méthodes décrites dans cette publication.

Pour mesurer les vitesses d'éthérification, nous avons d'abord préparé une solution de soude contenant environ 2 gr. 2 au litre et nous l'avons titrée très exactement par l'acide sulfurique en présence de phtaléine ; nous avons ensuite préparé dans l'alcool absolu une solution à 1/10 de molécule-gramme au litre de l'acide à étudier. Nous avons placé 5 cm³ de cette solution dans des ampoules que nous avons scellées et nous avons fait un dosage avec la soude titrée en présence de phtaléine, également sur 5 cm³ de solution. Nous avons chauffé les

(1) *Loc. cit.*

ampoules dans une capsule pleine d'eau à la température d'ébullition de l'eau. Par mesure de précaution et pour que les résultats soient bien comparatifs, nous avons chauffé tous les acides dans la même capsule. Nous avons retiré une ampoule de chaque corps toutes les dix heures et nous avons fait les dosages immédiatement.

Nous avons essayé, pour accélérer la réaction, de faire la mesure en présence d'acide chlorhydrique. A cet effet nous avons fait passer dans l'alcool absolu distillé sur sodium un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Nous avons ensuite dosé l'acide et nous nous sommes servis de cet alcool comme solvant. La vitesse d'éthérification était alors trop rapide pour donner des résultats précis ; en deux heures les $\frac{3}{4}$ étaient éthérifiés et en 5 heures il ne restait plus d'acide non éthérifié.

Pour chaque corps nous avons fait trois séries de deux mesures. Les chiffres indiqués dans les tableaux sont la moyenne des deux mesures.

ACIDE MÉSITYLACÉTIQUE.



Nous avons déjà exposé précédemment la méthode de préparation de ce corps, nous n'y reviendrons pas. Les mesures nous ont donné les résultats suivants :

Heures de chauffage	% d'acide éthérifié		
10	1,1	1,3	1,15
20	2,2	2	2,3
30	2,64	2,63	2,7
40	2,92	2,92	3
50	3	3	3
60	3,1	3,1	3,1

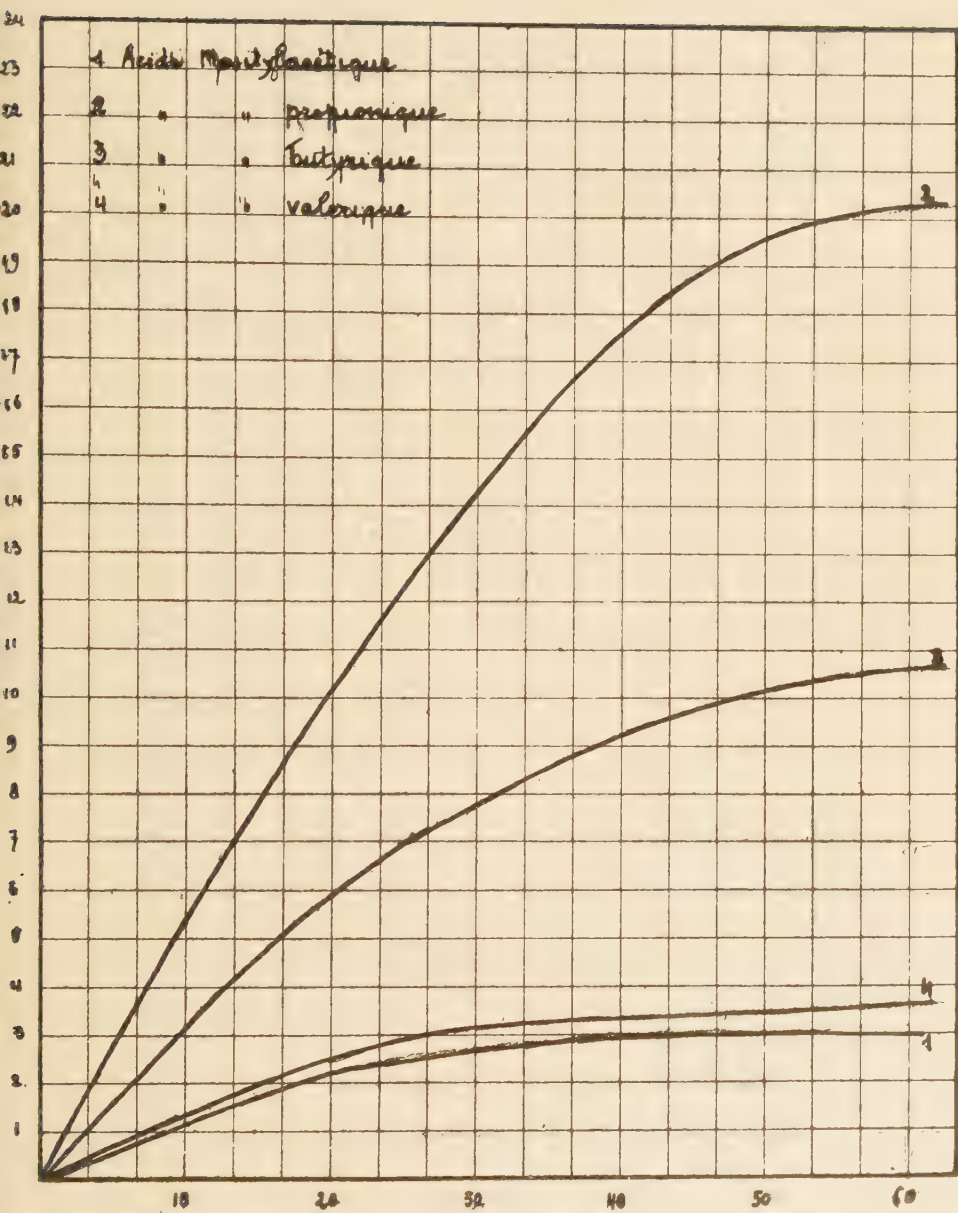


FIG. 5.

ACIDE MÉSITYLPROPIONIQUE.
 $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.(\text{CH}^2)^2.\text{COOH}$

Sa préparation a également été décrite précédemment et les résultats des mesures de vitesse d'éthérification sont les suivants :

Heures de chauffage	% d'acide éthérifié		
10	5,8	5,7	5,4
20	10,5	10,1	10,17
30	14,5	14,2	14,12
40	17,7	17,6	17,5
50	19,3	19,1	19,5
60	20,2	20,1	20,1

ACIDE MÉSITYLBUTYRIQUE.
 $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6.\text{H}^2(\text{CH}^2)^3.\text{COOH}$

Nous l'avons obtenu de la façon suivante : l'acide mésitylpropionique fut transformé en chlorure par le chlorure de thionyle, puis ce chlorure, sans être isolé, fut à son tour transformé en amide suivant la méthode habituelle. L'amide réduite au moyen du sodium et de l'alcool absolu distillé sur calcium a donné l'alcool mésitylpropionique. Traité par le tribromure de phosphore il nous a donné le bromure de mésitylpropyle. En le traitant par le cyanure de potassium nous avons eu le nitrile que nous avons saponifié par la potasse.

Les mesures des vitesses de réaction nous ont donné les résultats suivants :

Heures de chauffage	% d'acide éthérifié		
10	3,6	3,5	3,2
20	6,1	5,9	5,9
30	7,9	7,8	7,7
40	9,3	9,2	9,2
50	9,8	9,8	10
60	10,5	10,7	10,95

ACIDE MÉSITYLVALÉRIQUE.
 $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^2 \cdot (\text{CH}^2)^4 \cdot \text{COOH}$

Pour préparer cet acide, nous avons condensé le bromure de mésitylpropyle avec le malonate d'éthyle

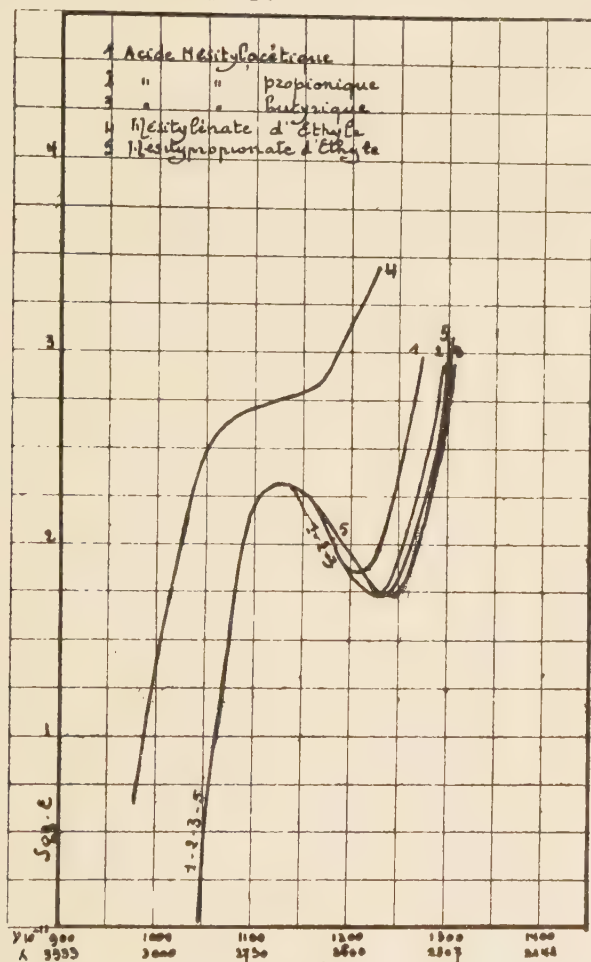


FIG. 6.

sodé suivant la méthode classique. Nous avons ainsi obtenu l'éther malonique qui, saponifié, donne l'acide

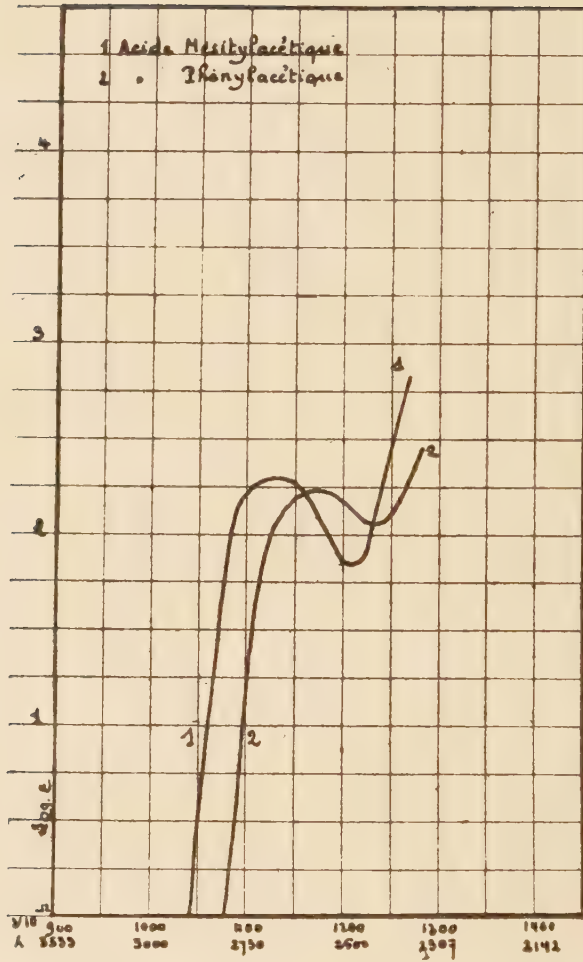


FIG. 7.

correspondant. Ce dernier chauffé perd CO_2 et conduit ainsi à l'acide cherché.

Nous avons pour les vitesses obtenu ces résultats :

Heures de chauffage	% d'acide éthérifié		
10	1,7	1,4	1,3
20	2,6	2,4	2,5
30	3,1	3,1	3,1
40	3,4	3,3	3,2
50	3,4	3,3	3,3
60	3,7	3,6	3,7

La figure V où nous donnons en ordonnées les quantités % d'acide éthérifié et en abscisses les temps de chauffe, montre que les résultats sont totalement différents de ce que l'on pouvait attendre. Nous avons d'abord attribué ce ralentissement des vitesses d'éthérisation des acides mésitylbutyrique et valérique à la présence dans les échantillons étudiés d'une impureté capable de gêner la réaction (acides non saturés par exemple). Nous avons donc fait l'analyse spectrale de ces acides qui ont été reconnus parfaitement purs. Nous en avons cependant refait la synthèse, et avons recommencé les mesures d'absorption et des vitesses de réaction. Les résultats ont été absolument identiques aux précédents.

Nous étant entourés de toutes les précautions nécessaires, nous croyons pouvoir attribuer ce fait, non à la présence d'un corps étranger dans les échantillons, mais à la structure même de ces acides. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène que par l'enroulement des molécules des acides mésitylbutyrique et mésitylvalérique, enroulement qui a pour effet de protéger la fonction acide.

A titre d'indication, nous donnons dans la figure VI les courbes d'absorption des acides mésitylacétique (1),

propionique (2), butyrique (3), et l'on peut voir que les acides étudiés sont purs. A titre de comparaison, nous donnons figure VII les courbes des acides mésitylacétique (1) et phénylacétique (2).

Préparation des anilides.

Nous avons préparé les anilides des acides mésitylacétique et mésitylpropionique.

PRÉPARATION DE L'ANILIDE DE L'ACIDE MÉSITYLACÉTIQUE.

Pour l'obtenir nous avons fait agir sur deux grammes d'acide mésitylacétique, deux grammes de chlorure de thionyle et nous avons chauffé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide chlorhydrique. Nous avons alors introduit deux grammes d'aniline et chauffé encore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement. Nous avons fait cristalliser dans l'alcool et obtenu un produit blanc bien cristallisé, qui fond à 194°.

Dosage d'Azote (Dumas) :

Produit : 0 gr. 2339 ; vol. lu : 11 cm³ 85.

Calculé : N % : 5,70.

Trouvé : N % : 5,53.

PRÉPARATION DE L'ANILIDE DE L'ACIDE MÉSITYLPROPIONIQUE.

Nous avons, pour l'obtenir, employé la même méthode que pour l'anilide précédente, action du chlorure de

thionyle puis de l'aniline, et nous l'avons recristallisée de la même façon. P. F. : 143°.

Dosage d'Azote (Dumas) :

Produit : 0 gr. 2436 ; vol. lu : 12 cm³ 2.

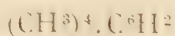
Calculé : N % : 5,24.

Trouvé : N % : 5,51.

CHAPITRE III

Nous désirions obtenir un certain nombre de corps dérivant du mésitylène. Nous avons préparé les produits qui suivent :

ESSAI DE PRÉPARATION DU MÉTHYLMÉSITYLÈNE.



Ayant besoin pour en faire l'étude spectrale d'un carbure alcoylmésitylénique, nous avons essayé de préparer le plus simple, le méthylmésitylène.

a) Nous avons d'abord tenté de le préparer en réduisant au bain-marie par le zinc et l'acide chlorhydrique, le triméthylchlorure de benzyle. Nous n'avons obtenu aucun résultat.

b) Nous avons alors essayé de préparer ce carbure en faisant agir 3 grammes de magnésium sur 21 grammes de chlorure de triméthylbenzyle et en décomposant par l'eau; en faisant somme toute la même réaction que pour préparer le dimésityléthane. Nous l'avons effectuée cette fois sans chauffer et en décomposant le produit de la réaction beaucoup plus lentement. Nous n'avons,

malgré toutes nos précautions, obtenu que du diméthyléthane.

c) Nous avons enfin tenté de l'obtenir par action

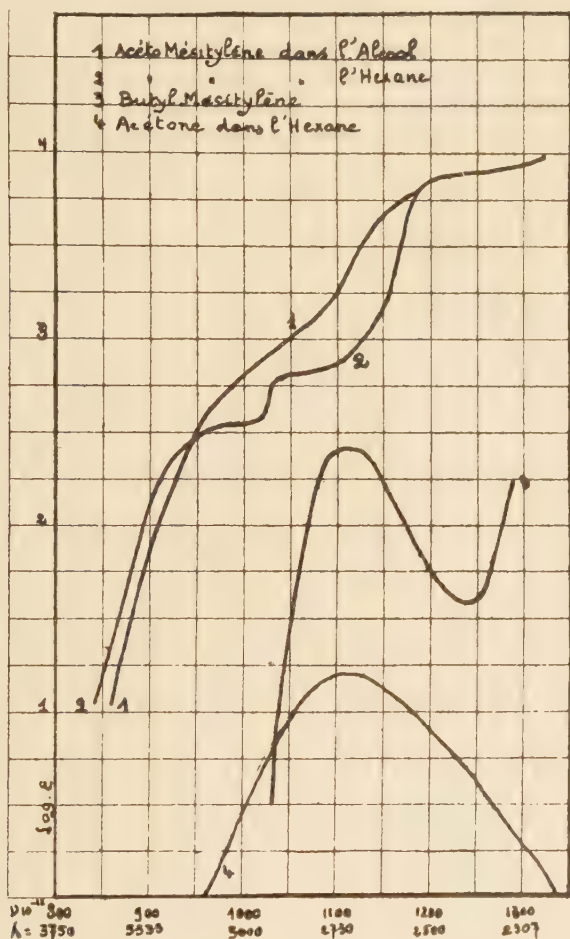


FIG. 8.

du sulfate de méthyle sur le bromure de mésitylmagnésium, mais là encore nous n'avons pas obtenu de résultat.

BUTYLMESITYLÈNE. $(\text{CH}^3)_3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{C}^4\text{H}^9$

La longueur de la chaîne que nous fixions sur le mésitylène ne nous important pas, nous avons préféré préparer le butylmésitylène, que nous espérions pouvoir aisément séparer par distillation du mésitylène n'ayant pas réagi.

Nous avons utilisé la réaction de Friedel et Craft. A cet effet, nous avons fait agir dans un milieu de sulfure de carbone (5 volumes pour un de mésitylène) une molécule de chlorure de butyle sur une molécule de mésitylène en présence d'une demi-molécule de chlorure d'aluminium. Malgré un chauffage prolongé, nous n'avons pas obtenu le produit cherché.

Nous avons repris l'expérience, mais cette fois nous avons effectué la réaction en présence de trois quarts de molécule de chlorure d'aluminium et en remplaçant comme solvant le sulfure de carbone par le mésitylène. On introduit un peu de chlorure et chauffe pour amorcer la réaction. Quand elle est amorcée, on cesse de chauffer et introduit goutte à goutte le chlorure. Quand tout est introduit, on chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide chlorhydrique. On entraîne alors le mélange à la vapeur d'eau, on reprend par l'éther le produit entraîné, on lave au carbonate, sèche sur sulfate de sodium et distille. Malgré plusieurs rectifications nous n'avons pas pu obtenir un produit optiquement pur (voir figure VIII, courbe 3). Malgré une hydrogénation par l'hydrogène dans un appareil à

agiter en présence de noir de platine, l'examen spectral nous a révélé que ce carbure est souillé de dérivé non saturé. C'est un produit liquide, incolore, qui distille très fixe à 228° à la pression ordinaire.

Analyse. Produit : 0 gr. 1800 ; CO² : 0 gr. 5821 ; H²O : 0 gr. 1856.

Calculé : C % : 88,55 ; H % : 11,45.

Trouvé : C % : 88,2 ; H % : 11,56.

ACÉTOMÉSITYLÈNE (CH³)³.C⁶H².CO.CH³.

Pour l'obtenir, nous avons mélangé une molécule de chlorure d'aluminium et une molécule de mésitylène étendu de cinq fois son volume de sulfure de carbone et nous avons ajouté goutte à goutte une molécule de chlorure d'acétyle. Nous avons ensuite chauffé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide, traité par la glace chlorhydrique, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau, séché et chassé le sulfure de carbone. Le produit distille très fixe à 121° sous 18 mm, mais malgré plusieurs fractionnements nous n'avons pu l'obtenir absolument incolore et la réaction a un rendement de 25 à 30 % environ. Nous donnons, courbes 1 et 2, figure VIII, les courbes d'absorption de ce corps en solution dans l'alcool et dans l'hexane. A titre de comparaison nous donnons (courbe 4) la courbe de l'acétone dans l'hexane.

Analyse. Produit : 0 gr. 1520 ; CO² : 0 gr. 4537 ; H²O : 0 gr. 1231.

Calculé : C % : 81,43 ; H % : 8,75.

Trouvé : C % : 81,11 ; H % : 9,06.

Mésitol $(C_6H_5)_3.C_6H_4.OH$.

Ce corps a été préparé par Fittig et Hoogewerf (1) et par Biedermann et Ledoux (2) par fusion alcaline du sel de potassium de l'acide mésitylsulfonique. Bamberger et Résing (3) l'ont préparé par réduction du mésityl-chinol.

a) Nous avons d'abord essayé de le préparer par fusion alcaline du sel de potassium de l'acide mésitylsulfonique, mais la très grande solubilité de cet acide et de ses sels complique beaucoup cette méthode que nous avons abandonnée.

b) Nous l'avons ensuite préparé par diazotation de la mésitylamine. Nous avons mélangé 15 grammes de mésitylamine, 24 grammes d'acide sulfurique et 125 grammes d'eau, et en refroidissant dans la glace nous avons introduit goutte à goutte 8 grammes de nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée. Nous avons ensuite hydrolysé la solution en la chauffant au bain-marie. Nous avons repris par l'éther, lavé, séché et distillé. Le produit passe vers 112° sous 18 mm., il est rouge et après rectification nous avons obtenu un produit presque blanc avec un rendement voisin de 30 %. La pureté du mésitol ainsi obtenu n'étant pas assez parfaite pour les mesures physiques, nous avons abandonné ce mode de préparation.

(1) *Ber.*, t. 8, p. 59.

(2) *Ber.*, t. 8, p. 250.

(3) *Ber.*, t. 33, p. 3641.

c) Devant les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir du métilol pur, nous avons employé une méthode qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été employée dans ce cas ; nous avons oxydé par l'oxygène libre le bromure de mésitylmagnésium.

A cet effet, nous avons fait agir 4 grammes de magnésium sur 25 grammes de bromure en solution dans l'éther rigoureusement anhydre. La réaction terminée, nous avons filtré rapidement le produit et rincé le filtre avec une assez grande quantité d'éther anhydre. Dans cette solution nous avons alors fait passer un courant d'oxygène (environ 2 bulles à la seconde) pendant plusieurs heures. Il faut refroidir car la réaction est exothermique et l'éther s'évapore rapidement, ce qui rend le produit pâteux et arrête le dégagement d'oxygène. Le produit a été introduit dans un ballon muni d'un bouchon à deux trous : par l'un arrivait l'oxygène et dans l'autre se trouvait un tube à chlorure de calcium ouvert à l'air libre. Le ballon était placé dans une capsule dont, au moyen d'un siphon, nous avons changé l'eau plusieurs fois. Nous avons purifié et débarrassé l'oxygène de ses traces d'eau en le faisant barbotter dans l'acide sulfurique et en le faisant passer dans deux colonnes à ponce sulfurique et deux colonnes à chlorure de calcium. Le rendement est ainsi de 15 % en produit propre. Quand l'oxygène n'a plus été absorbé, nous avons repris par l'eau chlorhydrique, puis la solution par l'éther. Nous avons traité la solution éthérée par la soude à 25 % et précipité le métilol par l'acide chlorhydrique. Nous avons repris par l'éther,

séché et distillé. Le produit distille à 219° à la pression ordinaire. Nous avons recristallisé dans l'éther, nous avons ainsi obtenu un produit absolument blanc qui fond à 69°.

NITROMESITYLÈNE $(\text{CH}^3)_3 \cdot \text{C}^6\text{H}^2 \cdot \text{NO}^2$.

Ce corps a été préparé par Fittig et Storer (1) en traitant au bain-marie le mésitylène par l'acide nitrique ($d = 1,38$). Konowalov (2), puis Biderman et Ledoux (3) et enfin Bamberger et Rising (4) l'ont préparé par action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique. Enfin Phuldeo Sahay Varnma et Dattatrey Anant Kulkarin (5) ont fait la nitration au moyen d'un mélange d'acide nitrosulfoné et d'acide nitrique fumant.

Nous avons mélangé 100 grammes de mésitylène et 400 grammes d'acide acétique et introduit dans ce mélange 110 grammes d'acide nitrique fumant. Il faut prendre pour cette opération certaines précautions, car la réaction démarre parfois violemment. Quand la réaction est calmée, on chauffe 50 minutes et verse dans l'eau. On décante l'huile qui surnage, lave cette huile à la potasse et entraîne à la vapeur d'eau pendant plusieurs jours. On reprend ensuite le distillat par

(1) *A.*, t. 147, p. 1.

(2) *Ber.*, t. 29, p. 2204.

(3) *Ber.*, t. 8, p. 57.

(4) *Ber.*, t. 33, p. 3625.

(5) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 47, p. 143.

l'éther, sèche, chasse l'éther et distille. Le produit passe à 120° sous 15 mm., mais nous n'avons pu l'obtenir absolument incolore.

MESITYLAMINE $(\text{CH}_3)_3\text{C}^6\text{H}^2\text{.NH}^2$.

Bidermann et Ledoux (1) et Fittig et Storer (2) ont préparé cette amine, par réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique, du nitromésitylène. Ladenburg (3) l'a obtenue en traitant le nitromésitylène par le nitrite de sodium en solution alcoolique et en maintenant la réaction à la température ordinaire.

Nous avons essayé de la préparer en réduisant le nitromésitylène dans un appareil à agiter, par l'hydrogène en présence de noir de platine ; mais bien que le nitromésitylène ait été préalablement débarrassé des traces d' NO^2 qu'il pouvait contenir et bien que nous ayons chauffé pour amorcer la réaction, celle-ci n'a pas commencé.

Nous avons alors réduit le nitromésitylène par le zinc et l'acide chlorhydrique. (La réaction est terminée quand il n'y a plus d'huile qui surnage). Nous avons alors chassé sous pression réduite la plus grande partie de l'eau, traité le résidu par la potasse et entraîné à la vapeur d'eau. Le distillat a été repris par l'éther, nous avons lavé, chassé l'éther et distillé. La mésitylamine distille à 100° sous 15 mm.

(1) *Ber.*, t. 8, p. 58.

(2) *A.*, t. 147, p. 3.

(3) *A.*, t. 179, p. 169.

Pour la purifier, nous avons fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans la solution étherée et nous avons essoré le chlorhydrate ainsi formé.

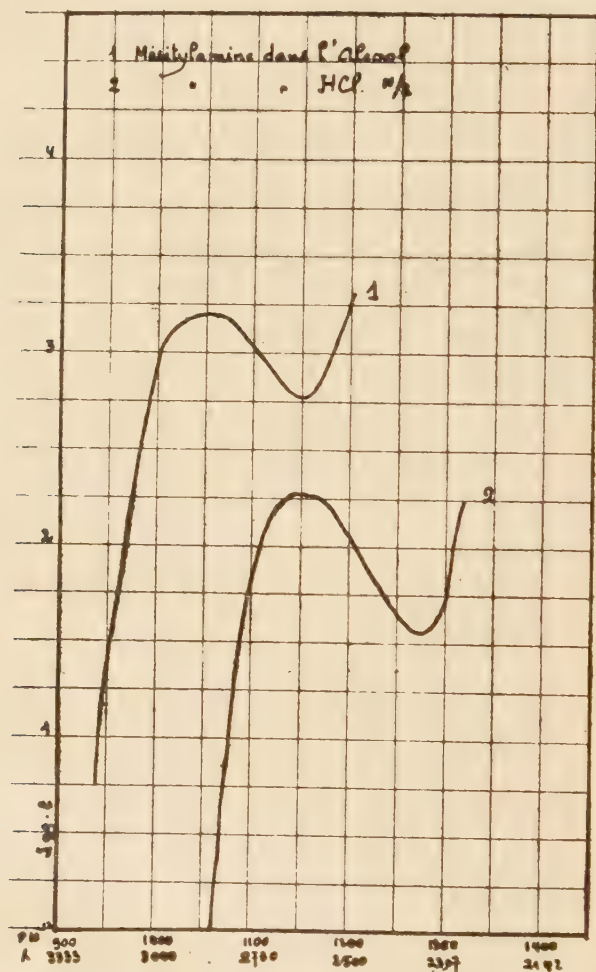
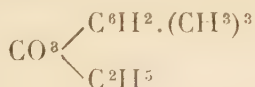


FIG. 9.

Nous avons mesuré l'absorption de cette amine dans l'alcool et dans HCl N/2 (figure IX courbes 1 et 2).

Nous avons constaté, comme cela a déjà été constaté dans la série benzénique (1), que l'influence mutuelle qu'exercent le noyau aromatique et la fonction amine est tout à fait modifiée lorsque cette dernière se trouve sous forme de sel. La position de la bande d'absorption du sel la plus proche du visible est semblable à celle du carbure dont dérive l'amine.

CARBONATE MIXTE DE MESITYLE ET D'ÉTHYLE.



Nous avons fait agir à chaud 0 gr. 5 de sodium sur 5 grammes de mésitol et nous avons placé le mésitate ainsi formé en suspension dans le toluène. Nous avons ensuite introduit du chlorocarbonate d'éthyle. La réaction est assez vive. Nous avons, quand elle fut calmée, chauffé une heure. Nous avons introduit de l'alcool pour éliminer les dernières traces de sodium. Nous avons repris par l'eau puis par l'éther, lavé, séché, chassé l'éther et distillé. Le produit passe à 132-133° sous 15 mm. mais nous n'avons pu obtenir un corps absolument incolore et l'analyse nous a prouvé que nous ne nous trouvions pas seulement en présence du carbonate de mésityle et d'éthyle.

ESSAI DE PRÉPARATION DE L'OXYDE DE MESITYLE
ET D'ÉTHYLE. $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{OC}^2\text{H}^5$

Pour obtenir ce corps, nous avons fait agir du sodium sur du mésitol sec et fondu, nous avons ensuite intro-

1. M^{me} Ramart et M^{le} Wohl. *C. R.*, 1933, t. 196, p. 1804.

duit du toluène pour mettre le mésitate ainsi obtenu en suspension. Puis nous avons introduit goutte à goutte du sulfate de méthyle et chauffé plusieurs heures. Nous avons repris par l'alcool pour éliminer les dernières traces de mésitol. Nous avons traité par l'eau après avoir chassé l'alcool et le toluène aussi complètement que possible, repris par l'éther, lavé, chassé et distillé. La réaction ne s'est pas faite.

Nous avons alors changé de méthode. Nous avons dissout le mésitol dans le toluène et introduit à la place du sodium, du potassium. Nous avons chauffé 5 heures puis introduit un peu d'alcool pour enlever l'excès de potassium. Nous avons alors introduit goutte à goutte de l'iodure de méthyle. Après 5 heures de chauffage nous avons repris par l'eau, épuisé à l'éther, lavé, séché, chassé et distillé. Nous n'avons recueilli que quelques gouttes d'un produit distillant à 203-204° à la pression ordinaire et légèrement jaunâtre. La quantité recueillie étant insuffisante pour être purifiée, et vu la difficulté avec laquelle le mésitol est obtenu, nous avons dû abandonner la préparation et l'étude de ce corps.

ALDÉHYDE MÉSITYLÉNIQUE.



Nous avons mis en présence en solution alcoolique une quantité équimoléculaire de triméthylchlorure de benzyle et d'hexaméthylène tétramine et nous avons chauffé 5 heures. Nous avons repris par l'éther, lavé,

séché et après avoir chassé l'éther, nous avons distillé. Ce corps distille à 125° sous 15 mm. Nous en avons ensuite fait le dérivé bisulfitique.

ACIDE MÉSITYLÉNIQUE $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{COOH}$.

Ayant obtenu du mésitol en faisant passer un courant d'oxygène dans le bromure de mésitylmagnésium, nous avons essayé de préparer l'acide mésitylénique par la même méthode, en remplaçant dans cette préparation l'oxygène par le gaz carbonique. Nous avons agi exactement comme pour obtenir le mésitol. Le gaz carbonique nous était fourni par un appareil Deville par action de l'acide chlorhydrique sur du marbre, et il était séché, comme l'oxygène, avant de barbotter dans la solution de bromure de mésitylmagnésium. Nous avons obtenu l'acide mais avec un rendement faible.

Pour obtenir ce même acide, nous avons essayé de saponifier l'éther par la potasse alcoolique. Pour cela nous avons mélangé 15 grammes d'éther, 12 grammes de potasse, 80 grammes d'alcool et 12 grammes d'eau ; malgré 5 heures de chauffage nous n'avons pas obtenu d'acide mésitylénique, l'éther ne se saponifie pas dans ces conditions.

MÉSITYLÉNATE D'ÉTHYLE $(\text{CH}^3)^3.\text{C}^6\text{H}^2.\text{COO}.\text{C}^2\text{H}^5$.

Nous l'avons préparé en faisant agir le chlorocarbonate d'éthyle sur le mésitylène en présence de chlorure d'aluminium et en solution mésitylénique. Nous avons

mis 4 grammes de chlorure d'aluminium dans 48 grammes de mésitylène, nous avons chauffé et introduit goutte à goutte 11 grammes de chlorocarbonate d'éthyle. Après trois heures de chauffage, le produit a été versé sur de la glace chlorhydrique et repris par de l'éther. Nous avons lavé à l'eau puis au carbonate, séché, essoré, chassé l'éther et distillé. Nous avons ainsi obtenu 15 grammes d'un produit incolore qui distille à 128-130° sous 13 mm. (voir pour l'absorption figure VI courbe 4).

Analyse : Substance : 0 gr. 1508 ; CO² : 0 gr. 4150 ; H²O : 0 gr. 1163.

Calculé : C % : 75,12 ; H % : 8,41.

Trouvé : C % : 75,06 ; H % : 8,63.

Nous en avons également obtenu une très petite quantité en faisant agir molécule à molécule le carbonate d'éthyle sur le bromure de mésitylmagnésium en solution étherée. Après trois heures de chauffage nous avons versé sur de la glace chlorhydrique, repris par l'éther, lavé, séché sur sulfate de sodium, essoré, chassé l'éther et distillé. Nous n'avons ainsi obtenu que quelques gouttes d'un produit distillant entre 128 et 130° sous 13 mm., mais nous n'en avons pas assez pour le purifier complètement.

N-MÉSITYLACÉTAMIDE (CH³)³.C⁶H².NH.CO.CH³.

Nous avons, pour préparer ce corps, fait agir sur la mésitylamine en solution dans le benzène, une quantité égale d'anhydride acétique. Le liquide se prend immédiatement en masse avec un grand dégagement de

chaleur ; on essore le produit et on le fait recristalliser dans l'alcool. Si on chauffe la N-mésitylacétamide

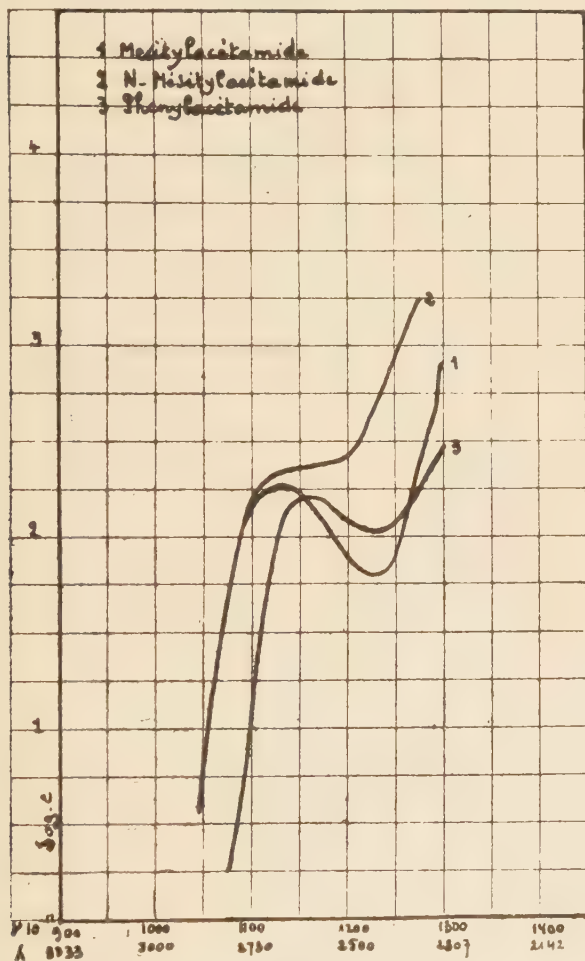


FIG. 10.

ainsi obtenue, elle se sublime mais fond instantanément à 216° comme la mésitylacétamide ; le point de fusion du mélange est également de 216°. Mais, d'autre part,

alors que la mésitylacétamide traitée par la potasse alcoolique donne très facilement l'acide mésitylacétique, la saponification de la N-mésitylacétamide n'a donné aucun résultat. Nous donnons la courbe du spectre d'absorption de ce corps figure X (courbe 2) avec celle de la mésitylacétamide (courbe 1), et à titre de comparaison celle de la phénylacétamide (courbe 3).

CONCLUSION

En résumé, dans ce travail, nous avons préparé à l'état aussi pur que possible un certain nombre de dérivés du mésitylène afin d'étudier l'influence que les trois groupements méthyles symétriques (1-3-5) exercent sur le noyau benzénique et sur les groupes fixés par une chaîne normale sur le noyau mésitylénique, tant au point de vue spectral qu'au point de vue chimique.

En ce qui concerne l'absorption, nous avons pu constater que :

a) l'influence mutuelle qu'exercent les chromophores $(\text{CH}_3)^3.\text{C}_6\text{H}_2$ et R (R étant un radical quelconque), était beaucoup plus faible que dans la série benzénique.

b) l'influence mutuelle des deux chromophores, quand la chaîne qui les unit s'allonge, décroît beaucoup plus rapidement dans la série mésitylénique que dans la série benzénique.

Du point de vue chimique, nous avons constaté que, dans certains cas, les trois groupements méthyles du mésitylène augmentent la mobilité des atomes d'hydrogène par exemple, dans la réaction de Sommelet, dans la préparation du chlorure de benzyle et du triméthylchlorure de benzyle où le rendement passe de 10 % à plus de 70 %. Dans d'autres cas, au contraire, la réaction de Friedel et Craft, par exemple, qui donne

de bons rendements dans la série benzénique, nous a toujours donné des résultats nuls ou excessivement mauvais dans la série mésitylénique.

Signalons enfin que dans les mesures de vitesses de réaction des acides $(\text{CH}_3)_3 \text{C}^6\text{H}_2.(\text{CH}_2)^n.\text{CO}_2\text{H}$, nous avons constaté un ralentissement de la vitesse d'éthérification des acides mésitylbutyrique et mésitylvalérique, ralentissement qui n'avait pas été signalé dans la série benzénique, que l'analyse spectrale ne laissait pas prévoir et que l'on ne peut attribuer qu'à un enroulement de ces molécules.

* * *

Au cours de ce travail nous avons préparé les corps suivants qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

Mésitylacétate d'éthyle ;
Alcool mésityléthylique ;
Phényluréthane de l'alcool mésityléthylique ;
Mésitylpropionate d'éthyle ;
Alcool mésitylpropylique ;
Phényluréthane de l'alcool mésitylpropylique ;
Dimésitylbutane ;
Dimésitylhexane ;
Anilide de l'acide mésitylacétique ;
Anilide de l'acide mésitylpropionique ;
Butylmésitylène ;
Mésitylénate d'éthyle ;
N-mésitylacétamide.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

La Cellule photoélectrique en analyse

Vu et approuvé :

Paris, le 14 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

322. — Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 6-1933
